

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>B29C 55/12, C08K 5/01, C08L 23/10</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 97/46369</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Dezember 1997 (11.12.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP97/02635</b>		(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 22. Mai 1997 (22.05.97)			
(30) Prioritätsdaten: 196 22 083.1 31. Mai 1996 (31.05.96) DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BRÜCKNER MASCHINENBAU GMBH [DE/DE]; Königsberger Strasse 5-7, D-83313 Siegsdorf (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ECKART, Ludwig [DE/DE]; Saalachstrasse 35, D-83278 Traunstein (DE). BRAUN, Ruthard [DE/DE]; Am Himmelreich 1, D-83313 Siegsdorf (DE). STOPPERKA, Klaus [DE/DE]; Ginsterweg 30, D- 06849 Dessau (DE). SCHWUCHOW, Rainer [DE/DE]; Tettenmoos 6, D-83355 Grabenstätt (DE).			
(74) Anwälte: FLACH, Dieter; Prinzregentenstrasse 24, D-83022 Rosenheim (DE) usw.			

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING A BIAXIALLY ORIENTED POLYPROPYLENE FOIL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER BIAxIAL ORIENTIERTEN POLYPROPYLENFOLIE

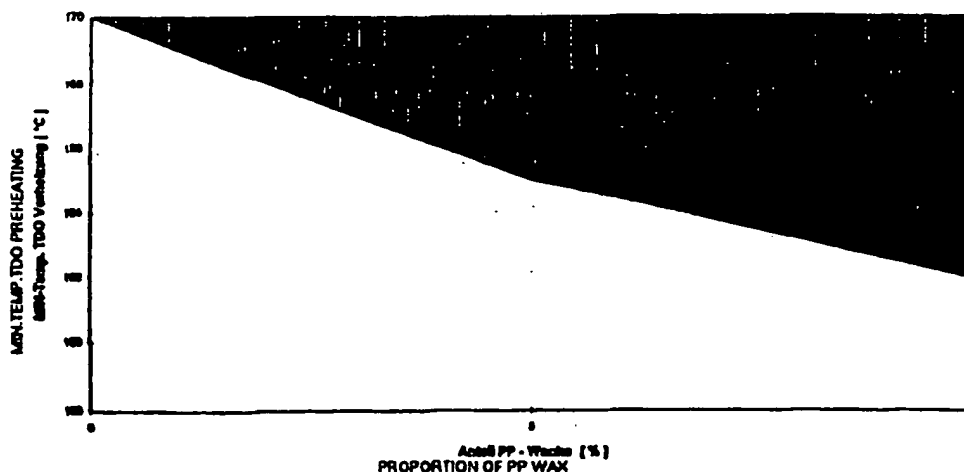
(57) Abstract

A process for producing a biaxially oriented polypropylene foil in which, in the prior art manner, a polypropylene raw material is prepared, it is melted and a primary foil is produced from the melt by extrusion and cooling the extrudate, the primary foil is taken to the stretch temperature by reheating, it is stretched biaxially in the machine direction (MDO) and transversely (TDO) either sequentially or simultaneously and the stretched, biaxially oriented polypropylene foil is rolled up after cooling, where, according to the invention, a

polypropylene wax with a median mean molecular weight  $M_w$  of over 8,000 g/m l is added to the raw polypropylene material to improve the stretch behavior of the foil and permit higher machine speeds during the production of the foil.

Beeinflussung des Verarbeitungsfensters als Funktion des Anteils PP -  
Wachs

INFLUENCING THE PROCESSING RANGE AS A FUNCTION OF THE PROPORTION OF PP WAX



(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung einer biaxial orientierten Polypropylenfolie, bei dem man in an sich bekannter Weise ein Polypropylen-Ausgangsmaterial bereitstellt; dieses aufschmilzt und aus der Schmelze durch Extrusion und Abkühlen des Extrudats eine Primärfolie herstellt; die Primärfolie durch Wiedererwärmen auf Recktemperatur bringt; biaxial in Maschinenrichtung (MDO) und Querrichtung (TDO) reckt, und zwar entweder sequentiell oder simultan; und die gereckte biaxial orientierte Polypropylenfolie nach dem Abkühlen aufwickelt, bei dem man erfindungsgemäß dem Polypropylen-Ausgangsmaterial zur Verbesserung des Reckverhaltens der Folie und zur Ermöglichung höherer Maschinengeschwindigkeiten bei der Folienherstellung ein Polypropylenwachs mit einem Gewichtsmittel des Durchschnittsmolekulargewichts  $M_w$  von mehr als 8000 g/mol zusetzt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		

## 5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer biaxial orientierten Polypropylenfolie, das es ermöglicht, die zum Erzielen der biaxialen Orientierung erforderliche Verstreckung mit hoher Geschwindigkeit bei hoher Zuverlässigkeit durchzuführen, sowie die Verwendung eines Additivs, das die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ermöglicht.

20 Das übliche Verfahren des Standes der Technik für die Herstellung von biaxial orientierten Polypropylenfolien umfaßt die folgenden üblichen Schritte:

Ein Polypropylen-Ausgangsmaterial, das üblicherweise ein  
überwiegend isotaktisches Polypropylen-Homopolymeres mit  
25 hohem Molekulargewicht ist, z.B. mit einem Gewichtsmittel  
des Durchschnittsmolekulargewichts  $M_w$  von ca. 300.000  
g/mol sein kann, und das geringere Mengen an Additiven für  
die Verbesserung der Verarbeitbarkeit und Handhabbarkeit  
des Endprodukts aufweist, wird in Form einer homogenen  
30 Schmelze durch eine Breitschlitzdüse extrudiert und unter

Verwendung von einer oder mehreren Kühlwalzen zu einer auch "Castfilm" oder "Vorfolie" genannten relativ dicken Primärfolie verfestigt.

5 Diese Primärfolie wird anschließend wieder erwärmt, um sie auf eine für das nachfolgende Verstrecken oder Recken geeignete Temperatur zu bringen. Das Verstrecken kann  
10 nacheinander, d.h. sequentiell, zuerst in Längs- oder Maschinenrichtung (MDO), und zwar unter Verwendung eines Satzes von Walzen, die die Folie mit zunehmender Geschwindigkeit fördern und dabei verstrecken, und anschließend in  
15 Querrichtung (TDO) erfolgen. Das Recken in Maschinenrichtung und in Querrichtung erfolgt dabei auf Werte im Bereich von jeweils dem 5- bis 12-fachen der Ausgangslänge oder -breite, wobei der Grad der Verstreckung in der einen Richtung den möglichen Verstreckungsgrad in der anderen Richtung beeinflusst.

Das Verstrecken kann jedoch auch als simultanes Verstrecken, d.h. ein Verstrecken gleichzeitig in Längs- und Querrichtung, durchgeführt werden. Dabei wird die Primärfolie  
20 von Kluppen an den Rändern erfaßt und in der Reckzone durch divergent verlaufende Führungsschienen quergereckt und dabei gleichzeitig, z.B. mittels eines sog. Progressivspindelpaares oder mittels eines Linearmotorsystems,  
25 die den Abstand benachbarter Kluppen zunehmend vergrößern, längsgereckt.

30 Während der Verstreckung wird die Temperatur der Folie durch geeignete Maßnahmen in dem für die Verstreckung erforderlichen Temperaturbereich gehalten, und nach dem Verstrecken wird die Folie, in der Regel unter kontrollierten Bedingungen und gleichzeitigem Tempern zum Spannungsausgleich, abgekühlt und aufgewickelt. Die Verstreckungs-  
35 maschinen werden gegenwärtig mit Maschinengeschwindigkeiten, und zwar angegeben als Maximalgeschwindigkeit,

die die Folie nach dem Verstrecken in Längsrichtung erreicht und z.B. unmittelbar vor dem Aufwickeln aufweist, im Bereich von 150 bis ca. 350 m/min betrieben. Wenn man versucht, ein übliches Polypropylen-Ausgangsmaterial des Standes der Technik mit höheren Maschinengeschwindigkeiten zu verstrecken, stößt man auf das Problem, daß ein stabiler Produktionsbetrieb nicht gewährleistet werden kann, da es in einem für die industrielle Produktion unannehmbaren Ausmaße zu einem Folienabriß kommt.

Es ist davon auszugehen, daß der Grund für derartige Folienabrisse bei hohen Verstreckungsgeschwindigkeiten darin zu suchen ist, daß die beim Verstrecken auf molekularer Ebene in der Folie verzögert ablaufenden Platzwchselfvorgänge zu einem Aufbau von lokalen Spannungen führen, die bei hohen Maschinengeschwindigkeiten nicht schnell genug relaxieren können und zu einem Abriß der Folie während des Verstreckens führen. Als Verstrecken mit hoher Geschwindigkeit soll dabei hier wie in der gesamten Anmeldung ein Verstrecken mit Maschinengeschwindigkeiten von 350 m/min und mehr bezeichnet werden, wobei die Obergrenze bei etwa 500 m/min liegen dürfte.

Auch bei einem Verstrecken mit niedrigeren Geschwindigkeiten äußert sich eine unzureichende innere Relaxation von Spannungen in der Folie, die während des Verstreckungsprozesses aufgebaut werden, nachteilig in der Qualität des erhaltenen Folien-Endprodukts. Folienbereiche, in denen innere Spannungen nicht ausreichend durch Relaxation abgebaut werden konnten, bilden in der Folie Störstellen, die sich als Strukturfehler äußern, z.B. als Ungleichmäßigkeiten bei der Dicke und/oder Transparenz bzw. als Verzerrungen oder als unzureichende Dimensionsstabilität. Maßnahmen, die die innere Relaxationsgeschwindigkeit erhöhen, bewirken daher auch unter Bedingungen, bei denen der Folienabriß normalerweise noch kein Problem

darstellt, d.h. bei an sich bereits üblichen Maschinengeschwindigkeiten unter 350 m/min, eine Verbesserung der Produktqualität und Prozeßstabilität.

5 Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von biaxial orientierten Polypropylenfolien zu schaffen, das eine hohe Produktionsstabilität und Produktqualität auch bei hohen Verstreckungsgeschwindigkeiten von mehr als 350 m/min gewährleistet.

10 Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren gemäß Patentanspruch 1 gelöst, wobei nähere Einzelheiten zu der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens den Unteransprüchen 2 bis 4 entnommen werden können.

15 Die Verwendung von isotaktischen Polypropylenwachsen als Additive zu Polypropylen-Ausgangsmaterialien, die die Schaffung des erfindungsgemäßen Verfahrens ermöglicht, wird in Anspruch 5 und den darauf rückbezogenen Ansprüchen  
20 6 bis 9 beansprucht.

Die Erfindung beruht somit auf der Maßnahme, einem Polypropylen-Ausgangsmaterial für die Herstellung einer  
25 biaxial orientierten Polypropylenfolie ein Polypropylenwachs zuzusetzen, sowie auf der Nutzung der sich daraus ergebenden neuen technologischen Möglichkeiten. Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung wird dabei als Polypropylenfolie normalerweise eine einschichtige klare Folie bezeichnet, ohne daß damit eine Einbindung einer solchen Folie in  
30 einen Folienverband, z.B. durch anschließendes Kaschieren oder Koextrusion, ausgeschlossen wird.

Der Begriff "Polypropylen" bzw. "Polypropylen-Homopolymeres" umfaßt im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Polypropylenmaterialien, die durch Polymerisation unter Verwendung von Ziegler-Natta-Katalysatoren oder unter Verwen-  
35



5        dung von Metallocen-Katalysatoren hergestellt wurden. Diese Polypropylenmaterialien können somit sein isotaktisches Polypropylen mit einem Isotaktizitätsindex  $> 85\%$ , syndiotaktisches Polypropylen und auch beliebige Mischungen beider Arten von Polypropylen.

10        Es ist aus dem Stand der Technik zwar bereits bekannt, einem Polypropylen-Ausgangsmaterial für die Folienherstellung verschiedene Additive zuzusetzen, die verschiedene  
15        Wirkungen aufweisen und von denen einige auch als sogenannte "innere Gleitmittel" bezeichnet werden. Im Bereich der Kunststoffverarbeitung sind dabei die vielfältigsten Typen von Gleitmitteln in Verwendung, die - in einer Reihe abnehmender Polarität - Verbindungen umfassen,  
20        die zu den Fettalkoholen, Fettalkoholdicarbonsäureestern, Fettsäureestern, Fettsäuren, Fettsäuremonoamiden, Fettsäurediamiden, Metallseifen, oligomeren Fettsäureestern, Fettalkohol-Fettsäureestern, Wachssäuren, Wachssäureestern, polaren Polyethylenwachsen, unpolaren Polyethylenwachsen sowie schließlich zu den Paraffinen gehören. Unter den im Stand der Technik als Kunststoffadditive verwendeten Paraffinen sind insbesondere Polyethylenwachse zu nennen. So wird in der WO 95/06556 die Verwendung eines  
25        niedermolekularen Paraffinwachses mit einem Durchschnittsmolekulargewicht im Bereich von 300 bis 1000, insbesondere eines Polyethylenwachses, in der Kernschicht einer biaxial orientierten mehrschichtigen Polypropylenfolie beschrieben, um die Barriereigenschaften der Folie zu verbessern. Die Verwendung von Polypropylenwachsen im Sinne der vor-  
30        liegenden Anmeldung wird genauso wenig beschrieben wie eine mögliche Beeinflussung der morphologischen Vorgänge während des Reckens einer Folie.

35        In der EP-A-0 595 252 wird die Mitverwendung von niedermolekulargewichtigen Polyethylen- oder Polypropylenwachsen in den Schichten einer dreischichtigen koextrudierten

Schrumpffolie beschrieben, die Außenschichten aus Polypropylen aufweisen kann. Die in der genannten Schrift als Additive erwähnten Kohlenwasserstoffharze oder -wachse weisen Molmassen im Bereich von etwa 900 bis etwa 4.500 auf. Eine positive Beeinflussung des Reckverhaltens ist nicht erwähnt.

Auch aus der US-PS 3,536,644 ist die Verwendung von Wachsen als Additive für Polypropylenfolien erwähnt. Die Wachse sind niedermolekulare Polyethylenwachse und weisen Molmassen von etwa 1.500 bis 3.000 auf. Eine Morphologieverbesserung bleibt unerwähnt.

Auch aus der DE-A-22 02 216 ist in allgemeiner Form die Verwendung von Wachsen als Zusätze zu Polypropylenfolien bekannt. Wiederum fehlen Hinweise auf Polypropylenwachse der in der vorliegenden Erfindung verwendeten Art sowie auf eine Möglichkeit der Verbesserung des Reckverhaltens.

Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung wird als Polypropylenwachs ein isotaktisches Polymeres des Propens bezeichnet, das sich von einem üblichen isotaktischen Polypropylen-Ausgangsmaterial für die Folienherstellung im wesentlichen durch einen niedrigeren Polymerisationsgrad und eine hohe Einheitlichkeit, d.h. eine relativ enge Molekulargewichtsverteilung, unterscheidet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter Polypropylenwachs insbesondere ein isotaktisches Homopolymeres des Propens mit einem Gewichtsmittel des Durchschnittsmolekulargewichts  $M_w$  von mehr als 8.000 g/mol, insbesondere im Bereich von etwa 12.000 bis etwa 50.000 g/mol, verstanden. Die Polypropylenwachse weisen trotz ihres relativ niedrigen Molekulargewichts bereits die wichtigsten thermischen und mechanischen Eigenschaften der konventionellen höhermolekulargewichtigen Polypropylen-Homopolymeren auf. Aufgrund ihrer wesentlich kürzeren Molekülketten kommt es bei

ihnen jedoch nicht zu dauerhaften Verknotungen und Verschlaufungen, und die vergleichsweise große Beweglichkeit der kurzen Kettenmoleküle von Polypropylenwachsen führt zu größeren Schmelz- und Kristallisationsgeschwindigkeiten und zeigt sich insbesondere durch sehr geringe Schmelzflußviskositäten und durch Schmelzflußraten, die Werte über etwa 3.000 g/10min bei 230°C (DIN 53735) aufweisen.

Bei den Untersuchungen, die zur vorliegenden Erfindung führten, wurden u.a. zwei Typen von Polypropylen-Wachsen näher untersucht, die gleichzeitig derzeit bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung repräsentieren. Die beiden Wachse sind in Pulver- oder Granulatform erhältlich und werden als Typ A und Typ B bezeichnet. Sie können wie folgt charakterisiert werden:

Typ A: homopolymeres Polypropylenwachs  
Molmasse  $M_n$  ca. 36.000 g/mol  
Kristallinität: 55,6% (Differential Scanning Calorimetry, DSC)  
Kristallinität: 70% (Röntgenanalyse)  
Schmelzpunkt  $F_m$  (DSC): 158 - 162°C  
Tropfpunkt (Ubbelohde): 165 - 170°C  
Schmelzviskosität (200°C): 800 - 1200 mm<sup>2</sup>/s  
Kristallisationstemperatur  $T_{rek}$ : 114°C

Typ B: homopolymeres Polypropylenwachs  
Molmasse  $M_n$  ca. 17.000 g/mol  
Kristallinität: 47,5% (DSC)  
Kristallinität: 65% (Röntgenanalyse)  
Schmelzpunkt  $F_m$  (DSC): 156 - 160°C  
Tropfpunkt (Ubbelohde): 158 - 165°C  
Schmelzviskosität (200 °C): 90 - 125 mm<sup>2</sup>/s  
Kristallisationstemperatur  $T_{rek}$ : 110°C

Beide Produkte zeichnen sich durch eine relativ hohe

Einheitlichkeit aus.

Die Polypropylenwachse weisen eine sehr gute Verträglichkeit gegenüber Polypropylenkunststoffen sowie eine hohe  
5 Thermostabilität auf.

Es hat sich herausgestellt, daß sie dann, wenn sie in geeigneten Mengen, die üblicherweise im Bereich von 2 bis 10 Massenprozent, bezogen auf das gesamte Polypropylen-  
10 Ausgangsmaterial einschließlich Additiv(e), liegen, einem einsatzfähigen Polypropylen-Ausgangsmaterial, wie es ein- gangs definiert wurde, für die Herstellung biaxial orien- tierter Polypropylenfolien zugegeben werden, insbesondere unter den Bedingungen des sequentiellen Reckens zu einer  
15 außerordentlich schnellen Relaxation der Polypropylenfolie führen, so daß einerseits die Abrißhäufigkeit vermindert wird und ein Recken mit höheren Geschwindigkeiten als gegenwärtig möglich wird, nämlich mit 350 m/min und höher bis hinauf zu 500 m/min. Bei einem Recken mit niedrigeren  
20 Maschinengeschwindigkeiten im Bereich auch heute schon angewandter Reckgeschwindigkeiten oder beim simultanen biaxialen Recken äußert sich die schnelle Relaxation der Folie durch eine erhöhte Prozeßstabilität und eine ver- besserte Produktqualität im Sinne einer Herstellung hoch-  
25 wertiger biaxial orientierter Polypropylenfolien mit hoher Gleichmäßigkeit.

Das Polypropylenwachs wird einem einsatzfähigen Polypropylen-Homopolymerisat gemäß der obigen Definition für  
30 die Folienherstellung auf irgendeine der bekannten Weisen zugegeben. Das Wachs kann somit dem Polypropylen dadurch zugegeben werden, daß man ein einheitliches Einsatzmateri- al herstellt, indem man ein homopolymeres Polypropylen aufschmilzt, das Polypropylenwachs zugibt und die erhalte-  
35 ne Schmelze homogenisiert und wieder erstarren läßt und dann z.B. in Granulatform in die Anlage für die Folienher-

stellung einspeist. Es ist jedoch auch möglich, bei der Folienherstellung Granulate aus einem üblichen Polypropylen-Homopolymeren im Gemisch mit einem Granulat aus dem Polypropylenwachs oder einer homogenen Vormischung aus Polypropylen mit einem hohen Wachsanteil einzusetzen und die Herstellung der für die Folienherstellung erforderlichen homogenen Schmelze unmittelbar vor oder während der Extrusion der Schmelze vorzunehmen. Es ist auch möglich, bei der Direktfolienherstellung die flüssige Schmelze aus der Polymerisation bei der Zugabe der Additive auch mit dem Polypropylenwachs zu versetzen und über einen Mischextruder der Düse zuzuführen.

Der die Wirkung des Zusatzes des Polypropylenwachses bedingende morphologische Vorgang besteht darin, daß sich die kürzeren Molekülketten des Polypropylenwachses bei der Erstarrung der Primärfolie und der anschließenden teilweisen Kristallisation unter Bildung von kristallinen Bereichen ( $\alpha$ -Sphärolithen) mit Lamellenstruktur zusammen mit nicht-kristallisierbaren Einheiten, die Verzweigungspunkte, unlösbare Verschlaufungen, nicht-isotaktische Sequenzen usw. enthalten, zwischen den sich bildenden kristallinen Bereichen in den interfibrillären Räumen anreichern. Bei der Verstreckung, bei der es zu einem gegenseitigen Gleiten von teilkristallinen Mikrofibrillen innerhalb der Folienstruktur sowie zum Abwickeln der kristallinen Lamellen unter Ausbildung einer fibrillären Struktur kommt, lagern sich die Polypropylenwachse in den interfibrillären Räumen ein und verhindern dadurch aufgrund ihrer geringen Wechselwirkungen mit den molekularen Fibrillenstrukturen in der Folie einen Aufbau von Spannungen bzw. führen zu einer schnellen Relaxation von temporär auftretenden lokalen Spannungen. Das Ergebnis ist ein verbessertes Reckverhalten, das sich unter den bereits zum Stand der Technik gehörenden Bedingungen von Maschinengeschwindigkeiten von weniger als 350 m/min in einer ver-

besserten Produktqualität äußert und das es außerdem ermöglicht, das Verstrecken als Hochgeschwindigkeitsverstrecken mit Geschwindigkeiten im Bereich von 300 m/min bis hinauf zu 500 m/min durchzuführen.

- 5 Die Veränderung des Verhaltens von Folien aus Polypropylen-Homopolymeren beim sequentiellen biaxialen Recken durch einen Zusatz von Polypropylenwachsen wurde in verschiedenen Versuchen und Modellversuchen getestet. Ein  
10 derartiger Modellversuch wird nachfolgend unter Bezugnahme auf eine Figur 1 noch näher beschrieben.

#### Modellversuch

- 15 Unter Verwendung eines handelsüblichen Polypropylen-Homopolymeren mit einem isotaktischen Anteil von ca. 96 % und einer Schmelzflußrate von 3g/10 min wurden verschiedene Ausgangsmischungen für die Herstellung von Polypropylenfolien einer Enddicke von 20  $\mu$ m durch sequentielles biaxiales  
20 Recken hergestellt, die sich durch die Menge des zugesetzten Polypropylenwachses unterschieden.

- 25 Das Polypropylenwachs wurde dem Polypropylen-Homopolymeren jeweils in Form einer Mischung aus gleichen Teilen der in der Beschreibung näher charakterisierten Polypropylenwachse Typ A und Typ B zugesetzt, wobei der Gesamtanteil an zugesetzter Polypropylenwachsmischung zwischen 0 und 10 Massen-%, bezogen auf die Gesamtmischung, variiert wurde.

- 30 Unter Verwendung der genannten Ausgangsmischungen wurden Folien hergestellt, wobei die Mindesttemperaturen ermittelt wurden, auf die die aus den genannten Ausgangsmischungen erhaltenen Primärfolien nach ihrem Recken in Längsrichtung in einem Verhältnis von 6,12:1 vor dem Quer-  
35 verstrecken in einem Verhältnis von 9:1 erwärmt werden mußten, damit insgesamt ein zufriedenstellendes biaxiales

Recken und eine gute Qualität der Folienendprodukte erhalten wurden. Die genannte Mindesttemperatur wird dabei angegeben als die Temperatur der Luft im Ofen für die Vorheizung der Folie vor dem Recken in Querrichtung (TDO).

5

Es zeigte sich, daß ohne Zusatz von Polypropylenwachs eine Vorheizung auf eine Temperatur von mindestens 170°C erforderlich war. Bei Verwendung einer Ausgangsmischung mit einem Anteil von insgesamt 5 Massen-% Polypropylenwachs erniedrigte sich diese Temperatur auf 165°C, und bei einem Anteil von insgesamt 10 Massen-% erniedrigte sich diese Temperatur weiter auf etwa 162°C.

10

Die Qualität der Endfolien einer Dicke von 20 µm war, insbesondere auch im Hinblick auf ihre mechanischen Eigenschaften, in jedem Falle ausgezeichnet und unterschied sich nicht nennenswert.

15

Die Absenkung der Mindesttemperatur bei der Vorheizung durch steigende Polypropylenwachsanteile entspricht in der Praxis einer Verbesserung des Reckverhaltens, die sich als Vergrößerung des sog. Verarbeitungsfensters äußert.

20

Die beigefügte Figur verdeutlicht die erhaltenen Ergebnisse.

25

Die Vergrößerung des Verarbeitungsfensters ermöglicht einerseits ein Zurücknehmen der TDO-Vorheiztemperatur, ohne daß es zu Folienabrissen beim biaxialen Verstrecken kommt. Andererseits ermöglicht die daraus ableitbare wesentlich stabilere Verarbeitbarkeit von Folien aus den Polypropylenwachs enthaltenden Polypropylen-Homopolymer-Ausgangsmischungen ein stabiles Verstrecken auch noch bei extrem hohen Reckgeschwindigkeiten.

30

35

5

**Ansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung einer biaxial orientierten Polypropylenfolie, bei dem man
- ein Polypropylen-Ausgangsmaterial bereitstellt,
  - dieses aufschmilzt und aus der Schmelze durch Extrusion und Abkühlen des Extrudats eine Primärfolie herstellt,
  - die Primärfolie durch Wiedererwärmen auf Recktemperatur bringt,
  - biaxial in Maschinenrichtung (MDO) und Querrichtung (TDO) reckt, und zwar entweder sequentiell oder simultan, und
  - die gereckte biaxial orientierte Polypropylenfolie nach dem Abkühlen aufwickelt,
- dadurch gekennzeichnet, daß man dem Polypropylen-Ausgangsmaterial ein Polypropylenwachs mit einem Gewichtsmittel des Durchschnittsmolekulargewichts  $M_v$  von mehr als 8.000 g/mol zusetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das biaxiale Recken bei Maschinengeschwindigkeiten im Bereich von 350 bis 500 m/min durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polypropylenwachs in Mengen von 2 bis 10 Massen-%, bezogen auf das gesamte Polypropylen-Ausgangsmaterial einschließlich Additiv(en), zusetzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polypropylenwachs ein isotaktisches Polypropylenwachs mit einem Gewichtsmittel des Durch-



schnittsmolekulargewichts  $M_w$  im Bereich von 12.000 bis 50.000 g/mol ist.

5. Verwendung eines Polypropylenwachses mit einem Gewichtsmittel des Durchschnittsmolekulargewichts  $M_w$  von mehr als 10.000 g/mol als Additiv zu einem Polypropylen-Ausgangsmaterial für die Herstellung von biaxial orientierten Polypropylenfolien unter intermediärer Herstellung von Polypropylen-Primärfolien und biaxialem Recken der wiedererwärmten Polypropylen-Primärfolien.

6. Verwendung nach Anspruch 5 eines Polypropylenwachses als Additiv die Herstellung von biaxial orientierten Polypropylenfolien durch ein biaxiales Recken mit hohen Maschinengeschwindigkeiten von mehr als 350 m/min.

7. Verwendung nach Anspruch 5 oder 6 von Polypropylenwachsen mit einem Gewichtsmittel des Durchschnittsmolekulargewichts  $M_w$  im Bereich von 12.000 bis 50.000 g/mol.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 7 von Polypropylenwachsen in Mengen von 2-10 Massen-%, bezogen auf die Gesamtmischung aus Polypropylen und Additiv(en) im Ausgangsmaterial.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 8 eines isotaktischen Polypropylenwachses.

# Beeinflussung des Verarbeitungsfensters als Funktion des Anteils PP - Wachs

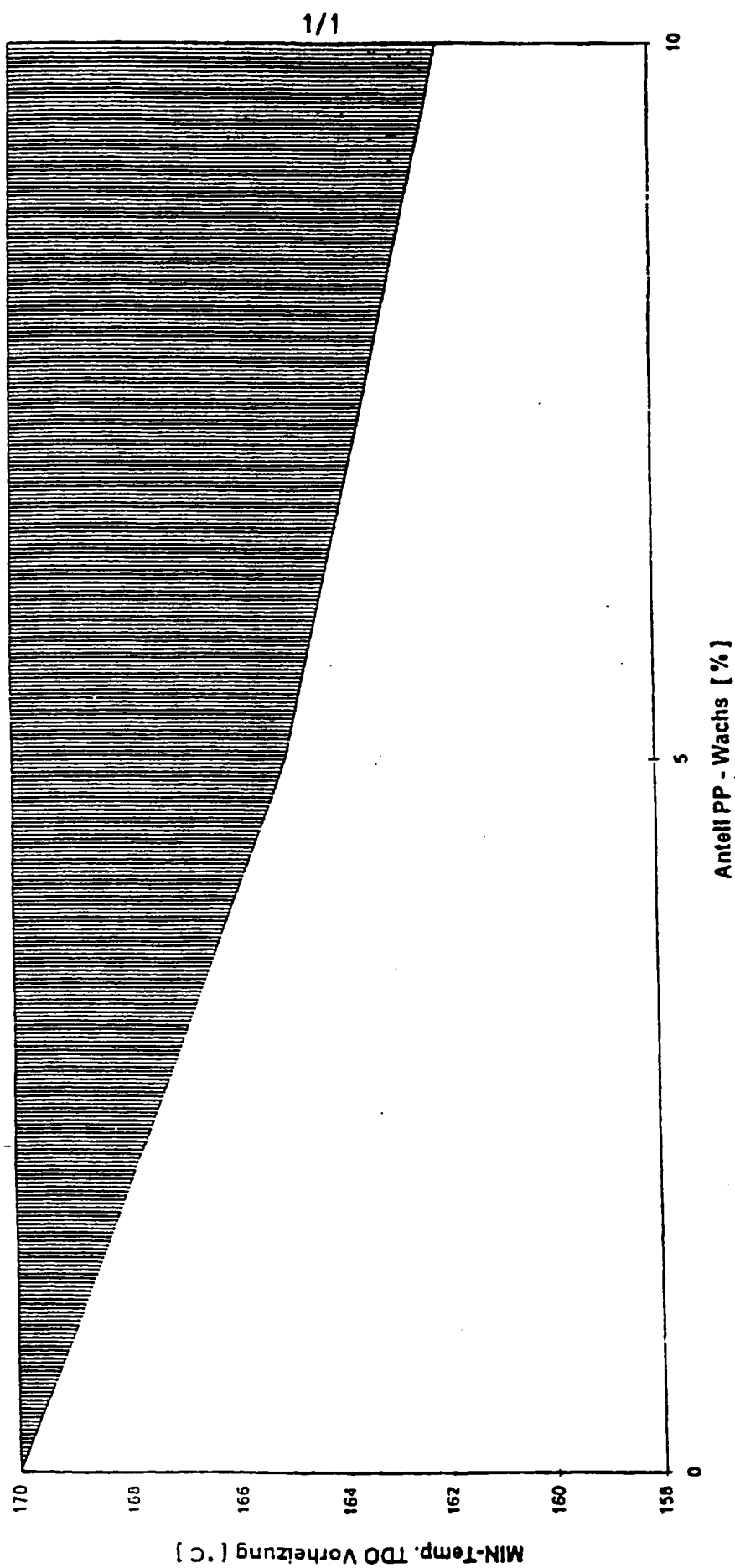


FIG. 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. **PCT/EP 97/02635**

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
**IPC 6 B29C55/12 C08K5/01 C08L23/10**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
**IPC 6 B29C C08K C08L C08J**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 045 515 A (TSUTOMU ISAKA ET AL) 30 August 1977 see column 3, line 64 - column 4, line 10; claim 1	1-9
Y	WO 95 02638 A (SHELL OIL COMPANY) 26 January 1995 see page 14, line 3 - line 35 see page 18, line 3 - line 6; claims 1,5,6; tables 1,2	1-9
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 18, no. 528 (C-1258), 6 October 1994 & JP 06 184371 A (CHISSO CORP), 5 July 1994, see abstract; examples 14,15	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

**\* Special categories of cited documents:**

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

**3 September 1997**

Date of mailing of the international search report

**15.09.97**

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tr. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

**Van Nieuwenhuize, O**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No  
EP 97/02635

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 595 252 A (SOTEN S.R.L.) 4 May 1994 cited in the application see page 3, line 13 - line 38; claims 1,6,9	1-9
Y	EP 0 563 818 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 6 October 1993 see claims 1-3,7,8; example 21	1-9
A	WO 95 06556 A (QUANTUM CHEMICAL CORPORATION) 9 March 1995 cited in the application see claims 1,3	1-3
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16, no. 63 (C-911), 18 February 1992 & JP 03 260111 A (MITSUI PETROCHEM IND LTD), 20 November 1991, see abstract	2
A	EP 0 341 188 A (JAMES RIVER II, INC.) 8 November 1989 see page 2, line 33 - line 37	1
A	US 5 081 322 A (ANDREAS WINTER ET AL) 14 January 1992 see claims 1,4	5
A	GB 1 338 724 A (HERCULES CORPORATION) 28 November 1973 see claim 1	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 97/02635

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4045515 A	30-08-77	JP 918768 C	22-08-78
		JP 49017858 A	16-02-74
		JP 52045744 B	18-11-77
		CA 1035519 A	01-08-78
		DE 2329790 A	20-12-73
		FR 2187830 A	18-01-74
		GB 1398476 A	25-06-75
		US 3952073 A	20-04-76
WO 9502638 A	26-01-95	US 5338790 A	16-08-94
		AU 7397894 A	13-02-95
		EP 0739381 A	30-10-96
EP 595252 A	04-05-94	IT 1256051 B	21-11-95
		CA 2109278 A	01-05-94
		CN 1089629 A	20-07-94
		US 5472791 A	05-12-95
EP 563818 A	06-10-93	AT 138957 T	15-06-96
		AU 3558993 A	07-10-93
		CA 2092957 A	01-10-93
		DE 59302787 D	11-07-96
		ES 2090748 T	16-10-96
		JP 6009829 A	18-01-94
		US 5416153 A	16-05-95
		ZA 9302259 A	23-11-93
WO 9506556 A	09-03-95	WO 9627491 A	12-09-96
EP 341188 A	08-11-89	AU 612502 B	11-07-91
		AU 3798889 A	10-01-91
		DE 68911023 D	13-01-94
		DE 68911023 T	07-04-94
		ES 2060806 T	01-12-94
		JP 1290410 A	22-11-89
		JP 2609545 B	14-05-97
		US 5106677 A	21-04-92
		US 5141801 A	25-08-92
		US 5155160 A	13-10-92

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

/EP 97/02635

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5081322 A	14-01-92	DE 3904468 A	16-08-90
		AU 623491 B	14-05-92
		AU 4939790 A	23-08-90
		CA 2010064 A	15-08-90
		EP 0384264 A	29-08-90
		JP 3197516 A	28-08-91
-----			
GB 1338724 A	28-11-73	DE 2163624 A	20-07-72
		FR 2121576 A	25-08-72
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Autor. . Aktenzeichen

PCT/EP 97/02635

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 595 252 A (SOTEN S.R.L.) 4.Mai 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 13 - Zeile 38; Ansprüche 1,6,9 ---	1-9
Y	EP 0 563 818 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 6.Oktober 1993 siehe Ansprüche 1-3,7,8; Beispiel 21 ---	1-9
A	WO 95 06556 A (QUANTUM CHEMICAL CORPORATION) 9.März 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,3 ---	1-3
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16, no. 63 (C-911), 18.Februar 1992 & JP 03 260111 A (MITSUI PETROCHEM IND LTD), 20.November 1991, siehe Zusammenfassung ---	2
A	EP 0 341 188 A (JAMES RIVER II, INC.) 8.November 1989 siehe Seite 2, Zeile 33 - Zeile 37 ---	1
A	US 5 081 322 A (ANDREAS WINTER ET AL) 14.Januar 1992 siehe Ansprüche 1,4 ---	5
A	GB 1 338 724 A (HERCULES CORPORATION) 28.November 1973 siehe Anspruch 1 -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Information .. Aktenzeichen

PCT/EP 97/02635

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 B29C55/12 C08K5/01 C08L23/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B29C C08K C08L C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 045 515 A (TSUTOMU ISAKA ET AL) 30. August 1977 siehe Spalte 3, Zeile 64 - Spalte 4, Zeile 10; Anspruch 1 ---	1-9
Y	WO 95 02638 A (SHELL OIL COMPANY) 26. Januar 1995 siehe Seite 14, Zeile 3 - Zeile 35 siehe Seite 18, Zeile 3 - Zeile 6; Ansprüche 1,5,6; Tabellen 1,2 ---	1-9
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 18, no. 528 (C-1258), 6. Oktober 1994 & JP 06 184371 A (CHISSO CORP), 5. Juli 1994, siehe Zusammenfassung; Beispiele 14,15 ---	1-9

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\* & \* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. September 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15. 09. 97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Nieuwenhuize, O



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

International . Aktenzeichen

PCT/EP 97/02635

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4045515 A	30-08-77	JP 918768 C	22-08-78
		JP 49017858 A	16-02-74
		JP 52045744 B	18-11-77
		CA 1035519 A	01-08-78
		DE 2329790 A	20-12-73
		FR 2187830 A	18-01-74
		GB 1398476 A	25-06-75
		US 3952073 A	20-04-76
WO 9502638 A	26-01-95	US 5338790 A	16-08-94
		AU 7397894 A	13-02-95
		EP 0739381 A	30-10-96
EP 595252 A	04-05-94	IT 1256051 B	21-11-95
		CA 2109278 A	01-05-94
		CN 1089629 A	20-07-94
		US 5472791 A	05-12-95
EP 563818 A	06-10-93	AT 138957 T	15-06-96
		AU 3558993 A	07-10-93
		CA 2092957 A	01-10-93
		DE 59302787 D	11-07-96
		ES 2090748 T	16-10-96
		JP 6009829 A	18-01-94
		US 5416153 A	16-05-95
		ZA 9302259 A	23-11-93
WO 9506556 A	09-03-95	WO 9627491 A	12-09-96
EP 341188 A	08-11-89	AU 612502 B	11-07-91
		AU 3798889 A	10-01-91
		DE 68911023 D	13-01-94
		DE 68911023 T	07-04-94
		ES 2060806 T	01-12-94
		JP 1290410 A	22-11-89
		JP 2609545 B	14-05-97
		US 5106677 A	21-04-92
		US 5141801 A	25-08-92
		US 5155160 A	13-10-92

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Informationen: Aktenzeichen

PCT/EP 97/02635

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5081322 A	14-01-92	DE 3904468 A	16-08-90
		AU 623491 B	14-05-92
		AU 4939790 A	23-08-90
		CA 2010064 A	15-08-90
		EP 0384264 A	29-08-90
		JP 3197516 A	28-08-91
-----			
GB 1338724 A	28-11-73	DE 2163624 A	20-07-72
		FR 2121576 A	25-08-72
-----			